

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
23 octobre 2003 (23.10.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 03/087209 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C08K 5/00,  
C08L 83/04, C09D 183/04, C07F 15/00, 13/00

(74) Mandataires : FLEURANCE, Raphaël etc.; Cabinet  
Plasseraud, 84, rue d'Amsterdam, F-75440 Paris Cedex 09  
(FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR02/01340

(22) Date de dépôt international : 18 avril 2002 (18.04.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-  
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,  
F-92100 Boulogne-Billancourt (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BENAY-  
OUN, Jean-Paul [FR/FR]; 29, rue Jean Broquin, F-69006  
Lyon (FR). BLANC-MAGNARD, Delphine [FR/FR];  
7, avenue Berthelot, F-69007 Lyon (FR). MIGNANI,  
Gérard [FR/FR]; 2, avenue des Frères Lumière, F-69008  
Lyon (FR). MIROU, Christian [FR/FR]; 5, avenue  
Barthélémy Buyer, F-69005 Lyon (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,  
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: SILICONE COMPOSITION WHICH IS CROSS-LINKABLE BY DEHYDROGENIZATION WITH CONDENSATION IN THE PRESENCE OF A METALLIC CATALYST

(54) Titre : COMPOSITION SILICONE RETICULABLE PAR DESHYDROGENOCONDENSATION EN PRESENCE D'UN CATALYSEUR METALLIQUE

(57) Abstract: The invention relates to a silicone composition =SiH/SiOH which can be polymerized/cross-linked by dehydrogenization with condensation in the presence of a catalyst which is suitably selected in order to complete one of the specifications announced hereafter: kinetics, concentration/efficiency ratio of the catalyst, cost, reduction of the catalyst activation temperature (room temperature), control of the gaseous hydrogen discharge and the quality of the polymerized product and the cross-linked network, in addition to limitation of secondary reactions. Said composition comprises: A) at least one POS =SiH; B) at least one POS =SiOH; C) at least one metallic catalyst selected from the group of organometallic complexes comprising at least one of the following metals: Ir, Ru, Mn.; D) optionally one cross-linking inhibiting agent; E) optionally at least one POS resin; F) optionally at least one charge. The invention also relates to the catalyst C and methods involving the cross-linking of silicon by dehydrogenization with condensation (anti-cling coating on paper).

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition silicone =SiH/SiOH polymérisable/réticulable par déshydrogénécondensation, en présence d'un catalyseur judicieusement sélectionné pour parfaire au moins l'une des spécifications énoncées ci-après: cinétique, rapport concentration/efficacité du catalyseur, coût, diminution de la température d'activation du catalyseur (température ambiante) contrôle du dégagement d'hydrogène gazeux et de la qualité du produit polymérisé et du réseau réticulé, et enfin limitation des réactions secondaires. Cette composition comprend: o -A- au moins un POS =SiH; o -B- au moins un POS =SiOH; o -C- au moins un catalyseur métallique choisi dans le groupe des complexes organométalliques comprenant au moins l'un des métaux suivants: Ir, Ru, Mn.; o -D- éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation; o -E- éventuellement au moins une résine POS; o -F- éventuellement au moins une charge. Le catalyseur -C- et les procédés faisant intervenir une réticulation de silicone par déshydrogénécondensation (revêtement anti-adhérent sur papier) sont également visés par l'invention.

WO 03/087209 A1



---

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

**COMPOSITION SILICONE RETICULABLE PAR  
DESHYDROGENOCONDENSATION EN PRESENCE D'UN CATALYSEUR  
METALLIQUE**

- 5           La présente invention concerne le domaine de la catalyse des réactions de déshydrogénécondensation permettant la polymérisation/réticulation de silicone. Les espèces réactives en jeu sont des monomères, oligomères, et/ou polymères de nature polyorganosiloxane (POS).
- 10       Les motifs réactifs concernés dans ces espèces sont d'une part les motifs SiH et d'autre part les motifs SiOH.
- La déshydrogénécondensation entre ces espèces et ces motifs réactifs silicones conduit à la formation de liaisons  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  et à la libération d'hydrogène gazeux.
- Cette déshydrogénécondensation est une alternative aux voies de polymérisation/réticulation connues dans le domaine des silicones, à savoir la voie
- 15   polyaddition  $\equiv\text{SiH}/\equiv\text{Si-alcényle}$  (vinyle), ainsi qu'à la voie polycondensation  $\equiv\text{SiOR}/\equiv\text{SiOR}$  (avec R = alkyle). Toutes ces voies de polymérisation / réticulation conduisent à des produits silicones plus ou moins polymérisés et plus ou moins réticulés, qui peuvent constituer des produits utilisables dans de multiples applications : adhésifs, produits d'étanchéification, produits de jointage, apprêt d'adhésion, revêtements
- 20   anti-adhérents, mousses.....
- Les applications plus particulièrement visées par l'invention sont les revêtements élastomères silicones réticulés utiles comme revêtements anti-adhésifs sur différents supports solides, par exemple des supports souples (fibreux en papier ou tissu e.g.) ou non fibreux, tels que les films polymères (polyester ou polyoléfine e.g.), ou bien encore des
- 25   supports en aluminium ou en tout autre métal tel que le fer blanc.
- Une autre application plus spécialement concernée par l'invention vise les mousses silicones réticulées.

      Plus précisément, l'invention concerne des compositions siloxaniques réticulables par déshydrogénécondensation du type de celles comprenant :

- 30           o -A-       au moins un monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane ayant, par molécule, au moins un motif réactif  $\equiv\text{SiH}$  ;
- o -B-       au moins un monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane présentant, par molécule, au moins un motif réactif  $\equiv\text{SiOH}$  ;
- o -C-       au moins un catalyseur métallique ;
- 35           o -D-       éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation ;
- o -E-       éventuellement au moins une résine polyorganosiloxanique (POS) ;
- o -F-       éventuellement au moins une charge.

L'invention vise également l'utilisation d'un nouveau catalyseur de déshydrogénécondensation à base de complexes organométalliques (Ir, Ru, Mn) pour la déshydrogénécondensation entre des espèces silicones (monomères/oligomères/polymères) destinées à polymériser/réticuler entre elles.

5 L'invention vise également les procédés de polymérisation/réticulation faisant intervenir les compositions susvisées incluant le catalyseur plus spécialement sélectionné conformément à l'invention.

L'invention vise enfin l'obtention de revêtements silicones anti-adhérents ou de mousses silicones réticulées à l'aide des compositions silicones comprenant un catalyseur  
10 organométallique particulier (à base d'iridium, de ruthénium, ou de manganèse).

Le brevet français FR-B-1 209 131 divulgue notamment la réaction entre un silanol  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  et un dit organosiloxane  $[(\text{Me}_2\text{HSi})_2\text{O}]$  avec Me = méthyle et Ph = phényle, par déshydrogénécondensation en présence d'acide chloroplatinique ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$ ) qui  
15 conduit à un polydiorganosiloxane à motif D :  $-\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}-$  de type diméthyl ou diphenyl. Cette réaction produit un dégagement rapide d'hydrogène.

Le brevet américain US-B-4,262,107 concerne une composition silicone de type polyorganosiloxane (POS), comportant plus précisément un polydiméthylsiloxane à extrémités silanol et un réticulant constitué par un POS à motifs  $\equiv\text{SiH}$  dans la chaîne et à  
20 extrémités triméthylsilyle, un catalyseur constitué par un complexe du rhodium ( $\text{RhCl}_3 [(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{S}]_3$ ), ainsi qu'un inhibiteur de réticulation (par exemple diéthylmaléate, diéthylacétylène dicarboxylate, triallylisocyanurate, acétate de vinyle). Cette composition comprend 100 parties de POS à extrémités  $\text{SiOH}$ , une à 20 parties de POS  $\text{SiH}$  et 10 à 500 parties par million du complexe catalytique à base de rhodium et enfin 0 à 0,1 partie  
25 en poids d'inhibiteur.

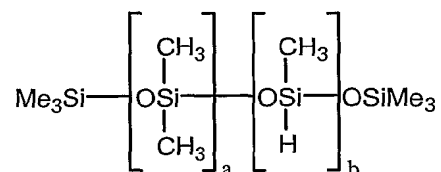
Cette composition silicone réticulable par déshydrogénécondensation en présence d'un complexe de rhodium, peut être utilisée pour la réalisation de revêtements anti-adhérents sur des supports souples tels que le papier et les films plastiques ou métalliques. La réticulation s'opère à une température de  $150^\circ\text{C}$ .

30 La demande de brevet européen EP-A-1 167 424 décrit l'obtention de copolymères silicones blocs linéaires par déshydrogénécondensation de polymères POS à extrémités silanol et de POS aromatique à extrémités  $\equiv\text{SiH}$  en présence d'un catalyseur métallique. Le POS à extrémités silanol est un polydiméthylsiloxane, le bloc POS à motif  $\text{SiH}$  est par exemple 1,4-bis (diméthylsilyl)benzol et le catalyseur est par exemple un complexe du platine tel que le catalyseur de Karstedt.  
35

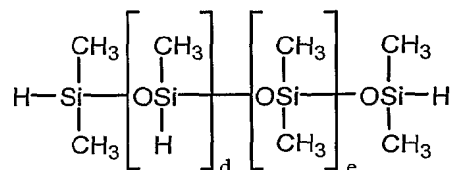
Sont cités également comme autres catalyseurs de déshydrogénécondensation, les catalyseurs métalliques à base de platine, de rhodium, de palladium, de plutonium et d'iridium, le platine étant particulièrement préféré.

Le ou les blocs copolymères à motifs  $\equiv\text{SiH}$  ont ceci de particulier qu'ils comprennent une entité POS comprenant un motif  $\equiv\text{SiAr-Si(R)}_2\text{-O-}$ .

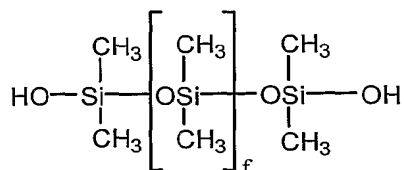
- La demande de brevet français FR-A-2 806 930 concerne l'utilisation de dérivés de Bore de type Tris (pentafluorophényl)borane à titre de catalyseur thermoactivable pour la déshydrogénécondensation entre un POS à motifs SiH, par exemple de formule :



10 ou



et un POS à motifs terminaux  $\equiv\text{SiOH}$ , par exemple de formule :



15

(a, b, d, e, f = entiers naturels positifs).

- De telles compositions silicones réticulables par déshydrogénécondensation en présence d'acides de Lewis de type dérivés de Bore, sont utilisables pour la fabrication de revêtements anti-adhérents sur supports souples, notamment sur papier, ainsi que dans la fabrication de mousses silicones réticulées dans lesquelles le dégagement d'hydrogène et la qualité du réseau de réticulation sont contrôlés.

- Il ressort de cette revue de l'état de la technique relative à la catalyse de déshydrogénécondensation entre espèces silicone  $\equiv\text{SiOH}$  et espèces silicone  $\equiv\text{SiH}$ , qu'il existe un champ libre significatif pour le développement de perfectionnements, notamment en matière d'optimisation de la cinétique de la réaction, du rapport concentration/efficacité du catalyseur, de la diminution du coût du catalyseur, de la diminution de la température d'activation du catalyseur (mobilisation d'une faible quantité

d'énergie pour la catalyse de la déshydrogénécondensation :  $\theta^{\circ}\text{C} < 150\text{ C}$ , de préférence inférieure à  $100\text{ C}$ , voire égale à la température ambiante), l'amélioration du contrôle du dégagement d'hydrogène gazeux et de la qualité du produit polymérisé et du réseau réticulé, et enfin la limitation des réactions secondaires.

5       Ainsi, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de proposer une composition silicone  $\equiv\text{SiH}/\equiv\text{SiOH}$  polymérisable/réticulable par déshydrogénécondensation, en présence d'un catalyseur judicieusement sélectionné pour parfaire au moins l'une des spécifications énoncées ci-dessus.

10       Un autre objectif essentiel de l'invention est de proposer une composition siloxanique polymérisable/réticulable par déshydrogénécondensation en un produit différent des copolyorganosiloxanes linéaires comprenant au moins un motif  $\equiv\text{Si-Ar-Si}\equiv$  (Ar = groupement aromatique bivalent), cette composition comportant un catalyseur métallique spécifique et éventuellement un ou plusieurs additifs choisis parmi ceux généralement connus dans les applications auxquelles sont destinées ces compositions, la  
15       singularité de cette composition tenant au rapport qualité/prix particulièrement performant du catalyseur, qui permet à une faible concentration de déclencher la polymérisation / réticulation selon une bonne cinétique et ce, à une température inférieure à  $150\text{ C}$ , de préférence inférieure à  $100\text{ C}$ , voire de l'ordre de la température ambiante.

20       Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir un procédé pour polymériser et/ou réticuler une composition du type de celle évoquée dans l'énoncé des objectifs ci-dessus ; ce procédé se devant d'être rapide économique et performant en termes de qualité de produit final obtenu.

25       Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de réalisation d'au moins un revêtement anti-adhérent sur un support (de préférence souple), consistant à utiliser le procédé de réticulation/polymérisation et/ou la composition mentionnés supra, pour améliorer la rentabilité sans porter préjudice aux qualités du composite : revêtement/support obtenu.

30       Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de réalisation d'au moins un article en mousse silicone réticulée, consistant à utiliser le procédé de réticulation/polymérisation susvisé et/ou la composition mentionnée supra dans les objectifs, ce procédé permettant de contrôler le volume d'hydrogène gazeux dégagé et la qualité du réticulat.

35       Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne tout d'abord une composition siloxanique polymérisable réticulable par déshydrogénécondensation en un produit différent des copolyorganosiloxanes bloc linéaires comprenant au moins un motif  $\equiv\text{Si-Ar-Si}\equiv$  (avec Ar = groupement aromatique) ; cette composition étant du type de celles comprenant :

- o -A- au moins un monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane ayant, par molécule, au moins un motif réactif  $\equiv\text{SiH}$  ;
- o -B- au moins un monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane présentant, par molécule, au moins un motif réactif  $\equiv\text{SiOH}$  ;
- 5 o -C- au moins un catalyseur métallique ;
- o -D- éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation ;
- o -E- éventuellement au moins une résine polyorganosiloxanique (POS) ;
- o -F- éventuellement au moins une charge ;

10 caractérisée en ce que le catalyseur -C- est choisi dans le groupe des complexes organométalliques comprenant au moins l'un des métaux suivants : Ir, Ru, Mn.

La mise en œuvre d'un tel complexe catalytique -C-, même en faible quantité (10 ppm), permet de catalyser cette réaction de déshydrogénécondensation entre espèces  
 15 siloxaniques  $\equiv\text{SiH}$  et  $\equiv\text{SiOH}$ , dans des conditions douces de température. Des réseaux ou des polymères silicones sont ainsi obtenus en quelques minutes, à température ambiante, avec des rapports  $\text{SiH}/\equiv\text{SiOH}$  variables.

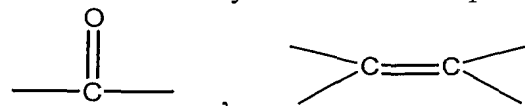
Les catalyseurs judicieusement sélectionnés conformément à l'invention sont performants et économiques, notamment au regard des catalyseurs platiniques.

20 Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, la composition siloxanique est caractérisée en ce que le catalyseur -C- répond à la formule suivante (I) :

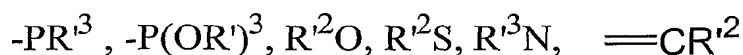


25 dans laquelle :

- o Ir est un atome d'Iridium de valence I ou III
- o X représente un ligand à un électron, de préférence choisi dans le groupe comprenant les halogènes, l'hydrogène, un acétate, un groupement aromatique ou hétéroaromatique, substitué ou non, CN, RO, RS,  $\text{R}_2\text{N}$ ,  $\text{R}_2\text{P}$  avec R correspondant à un motif alkyle, aryle ou arylalkyle
- 30 o L et L' représentent indépendamment un ligand à deux électrons, de préférence choisis dans le groupe comportant :



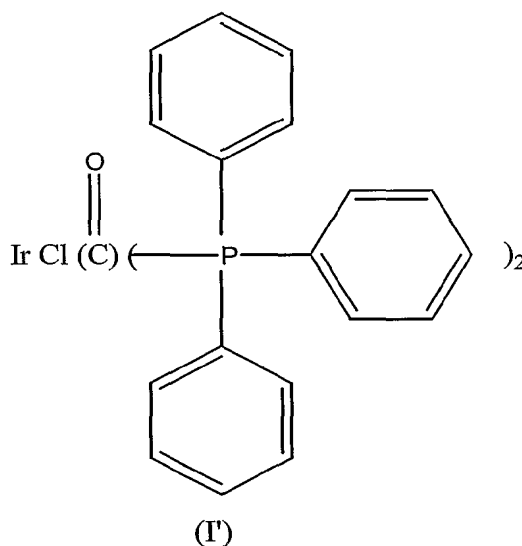
- les radicaux :



avec R' représentant indépendamment un groupement aromatique ou hétéroaromatique, substitué ou non, ou bien encore un radical alkyle, aryle ou arylalkyle,

- $\text{C}_n\text{H}_{n+1}-$  ( avec n entier naturel positif), correspondant de préférence à  $\text{C}_6\text{H}_5-$ .

Parmi ces complexes à base d'iridium, les inventeurs ont eu le mérite d'isoler un catalyseur -C- de formule I' (particulièrement préféré) :



Ces complexes d'iridium se sont avérés être particulièrement remarquables en termes de rapports coûts/réactivité (sélectivité/cinétique).

Le catalyseur (I') est également connu sous le nom de complexe de Vaska, lequel n'avait jamais été proposé dans des réactions entre  $\text{POS} \equiv \text{SiH}$  et  $\text{POS} \equiv \text{SiOH}$  par déshydrogénécondensation.

Ils sont également intéressants du fait qu'à faible concentration, ils ne nécessitent que de quantités limitées d'énergie pour activer la déshydrogénécondensation. En particulier, ils sont en effet activables à une température inférieure à  $150^\circ\text{C}$ , de préférence inférieure à  $100^\circ\text{C}$ , voire égale à la température ambiante.

Ils sont en particulier intéressants pour préparer des réseaux silicone élastomères dans des conditions douces et économiques. Les applications visées dans ce cas concernent



notamment l'anti-adhérence papier où l'on souhaite remplacer les systèmes actuels par des systèmes moins onéreux et les mousses de silicones où l'on recherche à contrôler le dégagement d'hydrogène et la qualité du réseau. Pour la première application, il est préférable de contrôler la diffusion de l'hydrogène afin d'éviter la formation de bulles.

5 Pour la seconde application, il faut gérer la taille des bulles, afin d'optimiser les propriétés de la mousse finale.

Ces résultats sont d'autant plus significatifs que la réactivité des espèces silicoxaniques, notamment pour former des produits non linéaires (réticulés), n'est pas très élevée si on la compare à celle des hydrogénosilanes et des alcools dans la

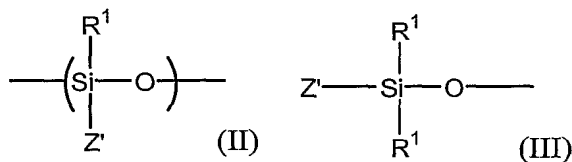
10 déshydrogénécondensation.

Sur le plan quantitatif, le catalyseur -C- à base de Ruthénium, Manganèse et de préférence Iridium est avantageusement présent dans une quantité variant entre  $1.10^{-6}$  et 5, de préférence entre  $1.10^{-6}$  et  $1.10^{-3}$  parties en poids de la matière sèche en monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane à faire réagir.

15

L'espèce siloxanique -A- à motifs réactifs  $\equiv\text{SiH}$  est préférablement choisie parmi celles qui possèdent au moins un motif de formule (II) et qui sont terminés par des motifs de formule (III) ou cycliques constitués de motifs de formule (II) représentées ci-dessous :

20



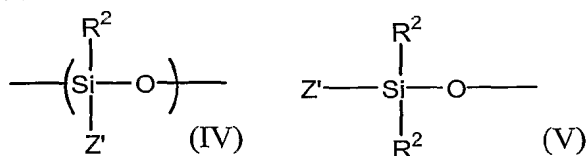
dans lesquelles :

- les symboles  $\text{R}^1$ , sont identiques ou différents et représentent :
    - un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
    - un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
    - un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué,
    - une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alcoyles contenant 1 à 3 atomes de carbone,
- 25
- 30
- 35

- les symboles Z sont semblables ou différents et représentent :
    - un radical hydrogène,
    - un groupement répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus pour R<sup>1</sup>,
- 5 avec, par molécule, au moins des symboles Z représentant H.

S'agissant des espèces siloxaniques -B- à motifs réactifs  $\equiv\text{SiOH}$ , sont retenues dans le cadre de l'invention, celles possédant au moins un motif de formule (IV) et terminées par des motifs de formule (V) ou cycliques constitués de motifs de formule (IV)

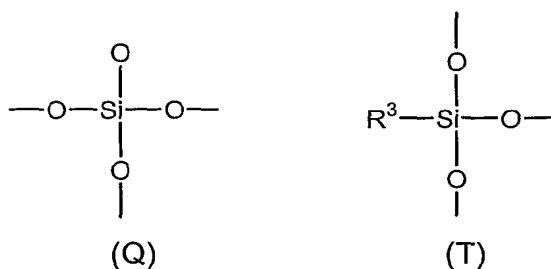
10 représentées ci-dessous :



dans lesquelles :

- les symboles R<sup>2</sup> sont identiques ou différents et représentent :
    - 15 • un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
    - un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
    - 20 • un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué,
    - une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles
    - 25 et/ou des alcoyles contenant 1 à 3 atomes de carbone,
  - les symboles Z' sont semblables ou différents et représentent :
    - un groupement hydroxyle,
    - un groupement répondant à la même définition que celle ci-dessus pour R<sup>2</sup>,
- 30 avec, par molécule, au moins un des symboles Z' représentant OH.

Les espèces de type -A- et -B- peuvent également inclure dans leur structure des motifs dits (Q) ou (T) définis comme indiqué ci-après :



avec  $R^3$  pouvant représenter l'un des substituants proposés pour  $R^1$  ou  $R^2$ .

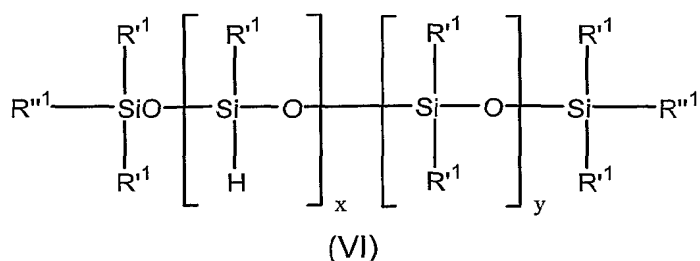
5

Selon une variante avantageuse de l'invention, les polyorganosiloxanes -A- utilisés comportent de 1 à 50 motifs SiH par molécule.

Selon une variante avantageuse de l'invention, les polyorganosiloxanes -B- utilisés comportent de 1 à 50 motifs SiOH par molécule.

10

Sont notamment préférés à titre de dérivés -A- les oligomères et polymères répondant à la formule générale (VI) :



15

dans laquelle :

- x et y représentent chacun un nombre entier ou fractionnaire variant entre 0 et 200,

20

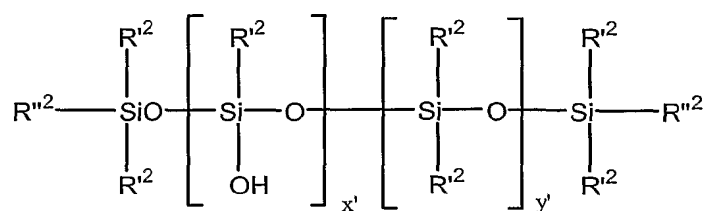
-  $R'^1$  et  $R''^1$  représentent indépendamment l'un de l'autre :

- un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
- un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
- un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué,

25

- une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle,
- $R''^1$  pouvant également correspondre à l'hydrogène, avec la condition selon laquelle au moins l'un des radicaux  $R''^1$  (de préférence les deux) correspondent à l'hydrogène quand  $x = 0$ .

Sont notamment préférés à titre de dérivés -B- les oligomères et polymères répondant à la formule générale (VII) :

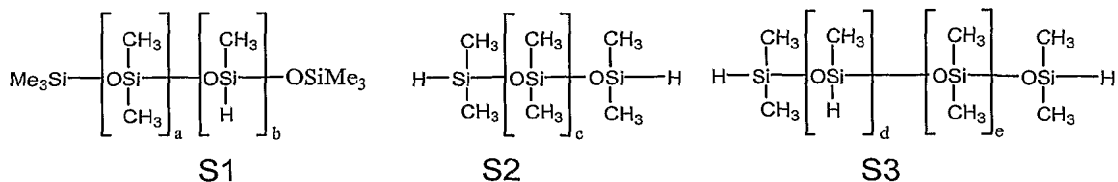


(VII)

dans laquelle :

- $x'$  et  $y'$  représente chacun un nombre entier ou fractionnaire variant entre 0 et 1200,
- $R''^2$  et  $R''^2$  représentent indépendamment l'un de l'autre :
  - un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
  - un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
  - un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué,
  - une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement,
- $R''^2$  pouvant également correspondre à OH, avec la condition selon laquelle au moins l'un des radicaux  $R''^2$  (de préférence les deux) correspondent à OH quand  $x' = 0$ .

Conviennent tout particulièrement à l'invention à titre de dérivés de silicone -A- les composés suivants :



avec a, b, c, d et e représentant un nombre variant de :

- dans le polymère de formule S1 :

$0 \leq a \leq 150$  de préférence  $0 \leq a \leq 100$  de préférence  $0 \leq a \leq 20$

et

$1 \leq b \leq 55$  de préférence  $10 \leq b \leq 55$  de préférence  $30 \leq b \leq 55$

- dans le polymère de formule S2 :

$0 \leq c \leq 15$

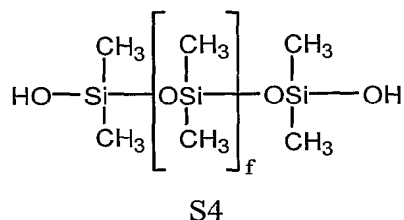
- dans le polymère de formule S3 :

$5 \leq d \leq 200$  de préférence  $20 \leq d \leq 50$

et

$2 \leq e \leq 50$  de préférence  $10 \leq e \leq 30$ .

Conviennent tout particulièrement à l'invention à titre de dérivés de silicone -B- les composés de formule



avec  $1 \leq f \leq 1200$  de préférence  $50 \leq f \leq 400$ , et plus préférentiellement encore

$150 \leq f \leq 250$ .

Dès lors que les espèces siloxaniques -A- et -B- sont des oligomères, des polymères, ils peuvent être décrits comme indiqué ci-après.

Le POS -A- peut être linéaire (e.g. (VI)), ramifié ou cyclique. Pour des raisons économiques, sa viscosité est de préférence inférieure à 100 mPa.s ; les radicaux organiques identiques ou différents sont de préférence méthyle, éthyle et/ou phényle.

Lorsque celui-ci est linéaire, les atomes d'hydrogène des fonctions  $\equiv\text{SiH}$  sont liés directement aux atomes de silicium situés en bout(s) de chaîne et/ou dans la chaîne.

A titre d'exemple de constituant -A- linéaire, on peut citer les polyméthylhydrogénosiloxanes à extrémités triméthylsiloxyl et/ou hydrogénodiméthylsiloxyl.

- 5 Parmi les polymères cycliques, peuvent être cités ceux répondant aux formules suivantes :



A titre d'exemples concrets de polymères ramifiés peuvent être cités :

- 10  $\text{CH}_3\text{Si}[\text{CH}_3]_3 [\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}]_2$ ;  $\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}] [\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}]_3$ ,  
ainsi que ceux constitués de motifs  $\text{SiOH}_2$  et  $\text{H}(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{0,5}$  de rapport  $\text{CH}_3/\text{Si}$  de 1 à 1,5.

- Le constituant -B- peut présenter une viscosité pouvant atteindre 200 000 mPa.s. Pour des raisons économiques, on choisit un constituant dont la viscosité est généralement  
15 de l'ordre de 20 à 10 000 mPa.s.

- Les groupes organiques identiques ou différents généralement présents dans les huiles ou gommés  $\alpha,\omega$ -hydroxylés sont les radicaux méthyle, éthyle, phényle, trifluoropropyle. De préférence, au moins 80 % en nombre desdits groupes organiques sont des groupes méthyles liés directement aux atomes de silicium. Dans le cadre de la présente  
20 invention, on préfère plus spécialement les  $\alpha,\omega$ -bis (hydroxy)polydiméthylsiloxanes.

- Les résines -B- à fonctions silanol présentent par molécule au moins un des motifs  $\text{R}'\text{SiO}_{0,5}$  (motif M) et  $\text{R}'^2\text{SiO}$  (motif D), en association avec au moins un des motifs  $\text{R}'\text{SiO}_{0,5}$  (motif T) et  $\text{SiO}_2$  (motif Q). Les radicaux  $\text{R}'$  généralement présents sont méthyle, éthyle, isopropyle, tertibutyle et n-hexyle. Comme exemples de résines, on peut citer les  
25 résines MQ(OH), MDQ(OH), TD(OH) et MDT(OH).

- Il est possible de mettre en œuvre des solvants des POS -A- ou -B-, de façon à régler la viscosité de la composition. A titre d'exemples de tels solvants classiques de polymères silicones, on peut citer les solvants de type aromatique tels que xylène et toluène, les solvants aliphatiques saturés tels que hexane, heptane, white-spirit®,  
30 tétrahydrofurane et diéthyléther, les solvants chlorés tels que chlorure de méthylène et perchloroéthylène. Dans le cadre de la présente invention, on préférera toutefois ne pas utiliser de solvant.

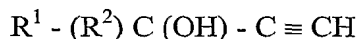
- Les quantités respectives en espèces siloxaniques -A- et -B- sont également déterminantes pour la bonne conduite de la déshydrogénécondensation de la composition  
35 selon l'invention.

Ainsi, le ratio  $\equiv\text{SiH}/\equiv\text{SiOH}$  est avantageusement compris entre 1 et 100, de préférence entre 10 et 50 et, plus préférentiellement encore entre 15 et 45.

La composition selon l'invention peut également comprendre au moins un inhibiteur de réticulation -D-. Ce dernier est de préférence choisi parmi les alcools acétyléniques (éthynylcyclohexanol : ECH) et/ou les diallylmaléates et/ou les triallylisocyanurates et/ou les dialkylmaléates (diéthylmaléates et/ou les dialkylalcinyledicarboxylates) (diéthyleacéthylène dicarboxylate) ou bien encore parmi les composés suivants :

- polyorganosiloxanes, avantageusement cycliques et substitués par au moins un alcényle, le tétraméthylvinyltétrasiloxane étant particulièrement préféré,
- la pyridine,
- les phosphines et les phosphites organiques,
- les amides insaturés,
- les maléates alkylés.

Les alcools acétyléniques, (cf. FR-B-1 528 464 et FR-A-2 372 874), qui font partie des bloqueurs thermiques de réaction d'hydrosilylation préférés, ont pour formule :



formule dans laquelle :

- .  $R^1$  est un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ;
- .  $R^2$  est H ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ;
- les radicaux  $R^1$ ,  $R^2$  et l'atome de carbone situé en ont de la triple liaison pouvant éventuellement former un cycle ;
- le nombre total d'atomes de carbone contenu dans  $R^1$  et  $R^2$  étant d'au moins 5, de préférence de 9 à 20.

Lesdits alcools sont, de préférence, choisis parmi ceux présentant un point d'ébullition supérieur à 250°C. On peut citer à titre d'exemples :

- . l'éthynyl-1-cyclohexanol 1 ;
- . le méthyl-3 dodécyne-1 ol-3 ;
- . le triméthyl-3,7,11 dodécyne-1 ol-3 ;
- . le diphényl-1,1 propyne-2 ol-1 ;
- . l'éthyl-3 éthyl-6 nonyne-1 ol-3 ;
- . le méthyl-3 pentadécyne-1 ol-3.

Ces alcools  $\alpha$ -acétyléniques sont des produits du commerce.

Un tel ralentisseur est présent à raison de 3 000 ppm au maximum, de préférence à raison de 100 à 2000 ppm par rapport au poids total des organopolysiloxanes -A- et -B-.

La composition selon l'invention peut également comprendre une ou plusieurs résines POS -E-. Ces résines sont des oligomères ou polymères POS ramifiés bien connus et disponibles dans le commerce. Elles sont présentes sous la forme de solutions, de

préférence siloxaniques. Elles présentent, dans leur structure, au moins deux motifs différents choisis parmi ceux de formule  $R^3SiO_{0,5}$  (motif M),  $R^2SiO$  (motif D),  $R'SiO_{1,5}$  (motif T) et  $SiO_2$  (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q.

Les radicaux  $R'$  sont identiques ou différents et sont choisis parmi les radicaux  
5 alkyles linéaires ou ramifiés en  $C_1-C_6$ , les radicaux alcényles en  $C_2-C_4$  phényle, trifluoro-3,3,3 propyle. On peut citer par exemple : comme radicaux  $R'$  alkyles, les radicaux méthyle, éthyle, isopropyle, tertibutyle et n-hexyle, et comme radicaux  $R'$  alcényles, les radicaux vinyliques.

On doit comprendre que dans les résines POS -E- du type précité, une partie des  
10 radicaux  $R'$  sont des radicaux alcényles.

Comme exemples d'oligomères ou de polymères organopolysiloxanes ramifiés -E-, on peut citer les résines MQ, les résines MDQ, les résines TD et les résines MDT, les fonctions alcényles pouvant être portées par les motifs M, D et/ou T. Comme exemples de résines -E- qui conviennent particulièrement bien, on peut citer les résines MDQ ou MQ  
15 vinyliques ayant une teneur pondérale en groupes vinyle comprise entre 0,2 et 10 % en poids, ces groupes vinyle étant portés par les motifs M et/ou D.

Cette résine -E- de structure est avantageusement présente dans une concentration comprise entre 10 et 70 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la composition, de préférence entre 30 et 60 % en poids et, plus préférentiellement encore,  
20 entre 40 et 60 % en poids.

La composition selon l'invention peut également contenir une charge -F-, de préférence minérale et choisie parmi les matières siliceuses ou non. Quand il s'agit de matières siliceuses, elles peuvent jouer le rôle de charge renforçante ou semi-renforçante. Les charges siliceuses renforçantes sont choisies parmi les silices colloïdales, les poudres  
25 de silice de combustion et de précipitation ou leur mélange.

Ces poudres présentent une taille moyenne de particule généralement inférieure à  $0,1 \mu m$  et une surface spécifique BET supérieure à  $50 m^2/g$ , de préférence comprise entre 100 et  $300 m^2/g$ .

Les charges siliceuses semi-renforçantes telles que des terres de diatomées ou du quartz  
30 broyé, peuvent être également employées.

En ce qui concerne les matières minérales non siliceuses, elles peuvent intervenir comme charge minérale semi-renforçante ou de bourrage. Des exemples de ces charges non siliceuses utilisables seules ou en mélange sont le noir de carbone, le dioxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'alumine hydratée, la vermiculite expansée, le zircon, un zirconate,  
35 la vermiculite non expansée, le carbonate de calcium, l'oxyde de zinc, le mica, le talc, l'oxyde de fer, le sulfate de baryum et la chaux éteinte. Ces charges ont une granulométrie généralement comprise entre  $0,001$  et  $300 \mu m$  et une surface BET inférieure à  $100 m^2/g$ .  
De façon pratique mais non limitative, la charge employée est une silice.



La charge peut être traitée à l'aide de tout agent de compatibilisation approprié et notamment l'hexaméthylidisilazane. Pour plus de détails à cet égard, on peut se référer par exemple au brevet FR-B-2 764 894.

Sur le plan pondéral, on préfère mettre en œuvre une quantité de charge comprise entre 5 et 30, de préférence entre 7 et 20 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la préparation.

Naturellement, la composition peut être enrichie à l'aide de toutes sortes d'additifs selon les applications finales visées.

Dans l'application anti-adhérence sur supports souples (papier ou film polymère), la composition peut comprendre un système modulateur d'adhérence sélectionné parmi les systèmes connus. Il peut s'agir de ceux décrits dans le brevet français FR-B-2 450 642, le brevet US-B-3,772,247 ou la demande de brevet européen EP-A-0 601 938. A titre d'exemples, on peut citer les modulateurs à base :

- de 96 à 85 parties en poids d'au moins une résine polyorganosiloxane (A) réactive de type : MD<sup>Vi</sup>Q, MM<sup>Vi</sup>Q, MD<sup>Vi</sup>T, MM<sup>Héxényle</sup>Q ou MM<sup>Allyloxypropyle</sup>Q,
- de 4 à 15 parties en poids d'au moins une résine (B) non réactive de type: MD'Q, MDD'Q, MDT', MQ ou MDQ.

Parmi les additifs utilisés dans d'autres applications, on peut envisager notamment les additifs de stabilisation tels que par exemple les agents aminés de type amines tertiaires ou secondaires (cf. WO-A-98/07798 ; EP-A-162 524 ; EP-A-0 263 561).

D'autres additifs fonctionnels de cette composition, peuvent être des bactéricides, des photosensibilisateurs, des fongicides, des inhibiteurs de corrosion, des agents antigels, des agents de mouillage, des antimousses, des latex synthétiques, des colorants ou des acidifiants.

Parmi les additifs classiques, on peut citer également les promoteurs d'adhérents tels que par exemple ceux comprenant au moins un organosilane alcoxylé, au moins un composé organosilicié époxydé, et au moins un chélate de métal et/ou un alcoxyde métallique par exemple (Vinyle TriMéthoxySilane)/(GLYcidoxypropyltriMéthOxysilane)/(titanate de tertibutyle).

Cette composition peut être une solution ou une émulsion. Dans ce dernier cas, elle peut comporter alors au moins un tensioactif et éventuellement au moins un agent de fixation du pH tel que HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et/ou H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>/HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Un autre moyen de définition de l'invention consiste à l'appréhender sous l'angle de l'utilisation à titre de catalyseur thermoactivable pour la déshydrogénécondensation entre, d'une part, au moins un monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane ayant, par

molécule, au moins un motif réactif  $\equiv\text{SiH}$  et, d'autre part, au moins un monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane présentant, par molécule, au moins un motif réactif  $\equiv\text{SiOH}$  pour obtenir un produit comprenant en outre, éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation, éventuellement au moins une résine polyorganosiloxanique (POS), et éventuellement au moins une charge, d'au moins un catalyseur -C- choisi dans le groupe des complexes organométalliques comprenant au moins l'un des métaux suivants : Ir, Ru, Mn, ce catalyseur -C- étant tel que défini ci-dessus.

10 Selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne un procédé pour polymériser et/ou réticuler une composition telle que définie ci-dessus. Ce procédé est caractérisé en ce que l'on effectue une déshydrogénécondensation entre lesdits composés -A- et -B- et en ce que ladite déshydrogénécondensation est initiée par thermoactivation du catalyseur -C-.

15 Deux modes de réalisation sont possibles pour l'ajout du catalyseur conforme à l'invention.

Celui-ci peut soit être ajouté au mélange des composés A et B, par exemple des polymères du type S1 ou S2 ou S3 avec un polymère du type S4, soit, de préférence, être au préalable mélangé avec le composé B, par exemple le polymère du type S4, avant d'être mis en présence du composé A, par exemple le polymère S1 ou S2 ou S3.

20 Quelle que soit la variante considérée, le catalyseur peut être mis en œuvre tel quel ou en solution dans un solvant.

Généralement, les mélanges sont réalisés sous agitation à température ambiante.

25 La solution de catalyseur peut par exemple être utilisée pour préparer un bain avec le ou les monomères, oligomères et/ou polymères à polymériser et/ou réticuler par déshydrogénécondensation, de manière à ce que la concentration du ou des catalyseurs présents soit comprise entre 0,01 et 5% en poids dans ledit bain, et de préférence entre 0,05 et 0,5%.

30 Les solvants utilisables pour les catalyseurs sont très nombreux et variés et sont choisis selon le catalyseur utilisé et les autres constituants de la composition ainsi préparée. En général, les solvants peuvent être des alcools, des esters, des éthers, des cétones, l'eau à l'état de traces et les carbonates.

Les alcools couramment employés sont le para-tolyl-éthanol, l'isopropyl-benzyl-alcool, l'alcool benzylique, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol et le butanol. Les éthers communément utilisés sont le méthoxy-2-éthanol, l'éthoxy-2-éthanol, le diéthylène-glycol, di-n-butyléther. Les esters usuels sont le dibutylmaléate, diméthyl-éthylmalonate, salicylate de méthyle, dioctyladipate, tartrate de butyle, lactate d'éthyle, lactate de n-butyle, lactate d'isopropyle. D'autres solvants utilisables pour le bain du

catalyseur et entrant dans les autres catégories de solvants citées ci-dessus sont l'acétonitrile, le benzonitrile, l'acétone, le cyclohexanone, le toluène et le tétrahydrofurane.

La préparation de la composition silicone selon l'invention, utilisable notamment comme base d'enduction pour la réalisation de revêtements anti-adhérents à caractère  
5 hydrofuge s'effectue à l'aide des moyens et selon les méthodologies de mélanges bien connues de l'homme de l'art qu'il s'agisse de compositions avec ou sans solvants ou d'émulsions.

L'invention concerne également un procédé de réalisation d'au moins un  
10 revêtement anti-adhérent sur un support - de préférence souple -, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à appliquer sur ce support une composition telle que définie ci-dessus, en mettant en œuvre de préférence des POS -A- et -B- tels que définis ci-dessus, puis à faire en sorte que la réticulation intervienne.

Conformément à ce procédé, les compositions peuvent être appliquées à l'aide à l'aide  
15 de dispositifs utilisés sur les machines industrielles d'enduction du papier tels qu'une tête d'enduction à cinq rouleaux, des systèmes à lames d'air ou à barre égalisatrice, sur des supports ou matériaux souples, puis durcies par circulation dans des fours-tunnels chauffés à 70-200°C ; le temps de passage dans ces fours est fonction de la température ; celui-ci est généralement de l'ordre de 5 à 15 secondes à une température de l'ordre de 100°C et de  
20 l'ordre de 1,5 à 3 secondes à une température de l'ordre de 180°C.

Lesdites compositions peuvent être déposées sur tout matériau ou substrat souple tel que papiers de types divers (supercalendré, couché, glassine), cartons, feuilles de cellulose, feuilles en métal, films de matière plastique (polyester, polyéthylène, polypropylène...).

25 Les quantités de compositions déposées sont de l'ordre de 0,5 à 2 g par m<sup>2</sup> de surface à traiter, ce qui correspond au dépôt de couches de l'ordre de 0,5 à 2 µm.

Les matériaux ou supports ainsi enduits peuvent ultérieurement être mis en contact avec des matières adhésives quelconques caoutchoucs, acryliques ou autres, sensibles à la pression. La matière adhésive est alors aisément détachable dudit support ou matériau.

30 Les supports souples revêtus d'un film silicone anti-adhérent peuvent être par exemple:

- un ruban adhésif dont la face interne est enduite d'une couche d'adhésif sensible à la pression et dont la face externe comporte le revêtement silicone anti-adhérent ;
- ou un papier ou un film polymère de protection de la face adhésive d'un élément  
35 autocollant ou adhésif sensible à la pression ;
- ou un film polymère du type polychlorure de vinyle (PVC), Polypropylène, Polyéthylène ou Polyéthylènetéréphtalate.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de réalisation d'au moins un article en mousse silicone réticulée, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à faire réticuler une composition telle que définie ci-dessus, en mettant en œuvre de préférence des POS A et B tels que définis ci-dessus, en faisant en sorte qu'au moins une partie de l'hydrogène gazeux formé ne soit pas évacuée du milieu réactionnel.

Les compositions selon l'invention sont utiles dans le domaine des revêtements anti-adhérents sur les peintures, de l'encapsulation de composants électriques et électroniques, des revêtements pour textiles, ainsi que dans le domaine du gainage de fibres optiques.

L'invention a également pour objet tous revêtements obtenus par réticulation d'une composition comprenant des espèces siloxaniques -A- à motifs réactifs SiH de type S1, S2, S3 telles que définies ci-dessus à des espèces siloxaniques -B- de type S4 telles que définies ci-dessus.

Ces revêtements peuvent être de type vernis, revêtement adhésif, revêtement anti-adhérent et/ou encre.

L'invention vise également :

- tous articles constitués d'un matériau solide dont une surface au moins est revêtue de la composition susvisée réticulée et/ou polymérisée thermiquement ;
- ainsi que la mousse silicone réticulée obtenue par réticulation d'une composition comprenant les espèces S1 et/ou S2 et/ou S3 à titre de composants -A- est l'espèce de type S4 à titre de composants -B- et production d'hydrogène gazeux par déshydrogénécondensation.

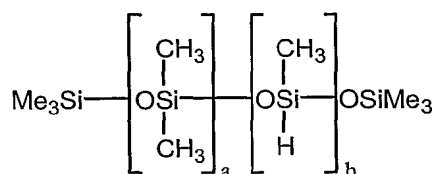
La présente invention a également pour objet les résines ou polymères susceptibles d'être obtenus à partir des compositions décrites précédemment.

### **EXEMPLES :**

#### **I - Matériel et méthodes :**

Les polymères polyorganosiloxanes utilisés sont les suivants :

19



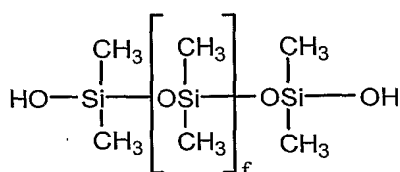
S1

$$0 \leq a \leq 20$$

et

$$30 \leq b \leq 55$$

5



S4

10

$$\text{avec } 150 \leq f \leq 250.$$

La concentration en iridium est calculée par rapport à la masse totale du mélange des huiles SiH et SiOH. Le catalyseur iridium utilisé est le complexe de Vaska en solution dans du toluène désulfuré.

15

## II – Tests de caractérisation du revêtement silicone réticulé sur le support :

- 1) Réticulation : on qualifie le niveau de polymérisation du revêtement en sortie de la machine d'enduction au travers d'un certain nombre de tests métier : "smear" où l'on qualifie le caractère huileux de la surface en passant le doigt sur la surface siliconée.
- 20 2) Le test de "rub off" qui caractérise l'accrochage au support. Dans la pratique on frotte avec le doigt sur la surface du revêtement et on note le nombre de passage à partir duquel le revêtement se dégrade/décolle. Une note de 10 (10 passages) est considérée comme acceptable pour l'application : ACCROCHAGE POSITIF.
- 3) Test de migration par démouillage :
- 25 Ce test permet de vérifier que la polymérisation d'une couche silicone déposée à la surface d'un papier ou d'un film est complète (Test métier)

### 3.1 – Principe :

- Appréciation quantitative du degré de polymérisation d'une couche silicone sur un papier ou un film par transfert de la silicone non polymérisée sur un ruban adhésif mis au préalable au contact avec l'enduction silicone.

30

### 3.2 - Produits utilisés :

- Ruban adhésif « scotch » de 3 M, référence 610, largeur : 25 mm (en cas d'utilisation d'un autre type de ruban adhésif, le préciser).
- Encre test du commerce avec une tension de surface comprise entre la tension de surface de la silicone ( $\approx 20$  dynes /cm) et celle de l'adhésif ( $\approx 40$  dynes/cm).

Exemple : encres de marque SHERMAN ou FERARINI et BENELI de tension de surface 30 dynes/cm et de viscosité 2 à 4 mPa/s.

Cette encre est fournie avec un petit pinceau d'application (en cas d'utilisation d'un autre type d'encre, le préciser) (encre utilisée journallement : DLU 3 mois).

### 3.3 - Mode opératoire :

- Sélectionner un échantillon d'environ 20 x 5 cm du papier enduit silicone à caractériser, pris dans le sens du déroulement (sens machine).
- Découper une longueur de  $\approx 15$  cm de ruban adhésif, puis le déposer côté adhésif sur le papier à contrôler, sans plis, en exerçant 10 fois avec le doigt une pression par glissement du doigt sur la longueur du ruban adhésif.
- Enlever le ruban adhésif et le déposer à plat, partie adhésivée vers le haut.
- Déposer sur la partie adhésivée du ruban, avec le petit pinceau prévu à cet effet, une trace d'encre sur une longueur d'environ 10 cm. Déclencher immédiatement le chronomètre.
- On considère que l'on entre dans la phase du phénomène de démouillage lorsque le trait d'encre devient discontinu ("chapelet de gouttes"). Dès le premier fractionnement en gouttes, arrêter le chronomètre (voir schéma).
- La dépose de l'encre sur la partie adhésivée du ruban doit se faire dans les 2 minutes suivant l'enduction silicone.

### 3.4 - Expression des résultats :

- Si le résultat obtenu est  $< 10$  secondes, on estime qu'il y a migration de silicone sur l'adhésif, et que la polymérisation n'est pas complète.
- On donnera une note de 0 à 10 correspondant au temps écoulé en seconde avant l'observation du phénomène de démouillage.
- Si le résultat obtenu est  $\geq 10$  secondes, on estime que la polymérisation est complète. Dans ce cas, on donnera une note de 10 signifiant que le résultat est très bon.
- Relever la note obtenue et l'encre utilisée (nom, marque, tension de surface, viscosité).

### 3.5 - Exploitation des mesures et précision du résultat :

Deux cas peuvent se présenter :

a)  $N > 10$ , dans ce cas la réticulation est complète.

b)  $N < 10$ , et si l'on répète plusieurs fois le test dans les secondes qui suivent la première réalisation du test, la note évolue pour se stabiliser sur une valeur  $> 10$ . On est alors en présence d'un phénomène d'inhibition qui empêche la bonne réticulation de la silicone. Cette inhibition peut, par exemple, être due à un exsudant ou additif du papier ou du film enduit.

\*\*\*\*\*

Les exemples 1, 2 et 3 démontrent l'efficacité du catalyseur de Vaska pour la réaction de déshydrogénécondensation et le rôle de l'ethynylcyclohexanol (ECH) comme retardateur de la réaction. Les exemples 4 et 5 mettent en évidence l'activité d'autres complexes à base d'iridium et de ruthenium.

#### Exemple 1

Dans un flacon de 30ml muni d'un agitateur magnétique, 4mg ( $5,1 \times 10^{-3}$  mmol) du complexe de Vaska  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{TPP})_2$  sont dilués dans 0,5ml de toluène désulfuré. A cette solution, sont ajoutés 10g d'un mélange préformé d'huile formée de POS S4 à motifs  $\text{SiOH}$  (9,86g, 1,22 meq  $\text{SiOH}$ ) et d'huile H68 à motifs  $\equiv\text{SiH}$  (0,14mg, 2,19meq  $\equiv\text{SiH}$ ). Le rapport  $\text{SiH/SiOH}$  est de 1,8 et la concentration en iridium est de 100ppm.

Après agitation, le temps de prise en masse est mesuré ; dans ce cas, le temps de gel est inférieur à 3 minutes à température ambiante.

#### Exemple 2

Dans un flacon de 30ml muni d'un agitateur magnétique, 4mg ( $5,1 \times 10^{-3}$  mmol) du complexe de Vaska  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{TPP})_2$  sont dilués dans 1ml de toluène désulfuré. A cette solution, sont ajoutés 10g d'un mélange préformé d'huile POS S4 à motifs  $\equiv\text{SiOH}$  (9,85g, 1,22meq  $\equiv\text{SiOH}$ ), d'huile POS S1 à motifs  $\equiv\text{SiH}$  (0,14mg, 2,19meq  $\equiv\text{SiH}$ ) et d'ethynylcyclohexanol (0,01g, 0,101mmol). Le rapport  $\equiv\text{SiH}/\equiv\text{SiOH}$  est de 1,8, la concentration en iridium est de 100ppm et le ratio ECH/Ir est de 20.

Après agitation, le temps de gel est supérieur à 2 heures à température ambiante et est égal à 30 minutes à 80°C.

Exemple 3

L'exemple 3 met en évidence l'efficacité du complexe de Vaska, à différents ratio SiH/SiOH et à différentes concentrations en iridium.

- 5 Dans un flacon muni d'un agitateur magnétique, une quantité donnée du complexe de Vaska  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{TPP})_2$  est diluée dans du toluène désulfuré. A cette solution, est ajouté un mélange préformé d'huile POS S4 à motifs  $\equiv\text{SiOH}$  et d'huile POS S1 à motifs  $\equiv\text{SiH}$  (le rapport  $\equiv\text{SiH}/\equiv\text{SiOH}$  et la concentration en iridium sont variables et sont regroupés dans le tableau ci-dessous). Après agitation, le temps de prise en masse à température ambiante est mesuré :

10

TABLEAU I

Exemple	ppm Ir	SiH/SiOH	Temps de prise en masse à Température ambiante
3.1	100	1.8	30s
3.2	10	1.8	1min
3.3	1	1.8	2min
3.4	100	20	<<10s
3.5	10	20	<20s
3.6	1	20	20s

Exemple 4

- 15 Dans un flacon de 30ml muni d'un agitateur magnétique, sont mélangés un complexe à base d'iridium dilué dans un solvant et une solution préformée d'huile H48V750 à motifs  $\equiv\text{SiOH}$  et d'huile H68 à motifs  $\equiv\text{SiH}$ . Le rapport  $\equiv\text{SiH}/\equiv\text{SiOH}$  est de 1,8 et le ratio Ir/SiOH est égal à  $4,2 \times 10^{-3}$  (100ppm d'iridium). Après agitation, le temps de prise en masse est mesuré à température ambiante ou à 80°C.

Les résultats sont regroupés ci-dessous dans le tableau II:

20



TABLEAU II

Catalyseur à base d'iridium	Temps de prise en masse	
	Température ambiante	80°C
Ir Cl (CO) (TPP) <sub>2</sub>	3'	-
Ir (CO) <sub>2</sub> (acac)	>2h	10-15 min
Ir H(Cl) <sub>2</sub> (TPP) <sub>3</sub>	>2h	15-30 min
[Ir Cl (Cyclooctène) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	>2h	15-30 min
Ir I (CO) (TPP) <sub>2</sub>	>2h	15-30 min
[Ir (P(Cyclo) <sub>3</sub> )(Cod)(pyr)] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	>2h	20 min
Ir H(CO) (TPP) <sub>3</sub>	>2h	20 min

### 5 Exemple 5

Dans un flacon de 30ml muni d'un agitateur magnétique, sont mélangés un complexe à base de ruthénium dilué dans un solvant et une solution préformée d'huile POS S4 à motifs SiOH et d'huile POS S1 à motifs  $\equiv\text{SiH}$ . Le rapport  $\equiv\text{SiH}/\equiv\text{SiOH}$  est de 1,8 et le ratio Ru/ $\equiv\text{SiOH}$  est égal à  $4.2 \times 10^{-3}$  (environ 50ppm de ruthénium). Après agitation, le temps de

10 prise en masse est mesuré à température ambiante ou à 80°C.

Les résultats sont regroupés ci-dessous dans le tableau III :

TABLEAU III

Catalyseur à base de ruthénium	Temps de prise en masse	
	Température ambiante	80°C
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	>2h	1-2h
[Ru Cl <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	>2h	1-2h
Ru H <sub>2</sub> (CO)(TPP) <sub>3</sub>	>2h	3h
Ru H <sub>2</sub> (TPP) <sub>4</sub>	>2h	~9h

15

\*\*\*\*\*

### Tests en application AAP sur le pilote Rotomec

Les exemples suivants (6 à 9) démontrent l'intérêt de l'invention pour les applications en  
 20 couche mince : les résultats obtenus avec un rapport  $\equiv\text{SiH}/\equiv\text{SiOH} = 20$  sont intéressants aussi bien avec 100ppm d'Iridium (exemple 6) que 10ppm (exemple 7) ; de même, un ratio  $\equiv\text{SiH}/\equiv\text{SiOH}$  de 40 (exemple 8) conduit à de bons résultats, même en augmentant la vitesse de défilement du papier à 150m/min (exemple 9). A titre de contre-exemple, une

expérience comparative a été réalisée en présence d'un catalyseur à base de platine (contre-exemple 7).

Protocole opératoire suivi pour les exemples 6 à 9 et le contre-exemple 7 :

- 5 A 100g d'un mélange d'huiles POS S1 & S4 et d'ECH, est ajoutée une quantité donnée d'un catalyseur prédilué dans du toluène désulfuré. Après agitation, ce mélange est appliqué en couche mince sur un support "glassine® 2010", à l'aide d'un appareil Pilote Rotomec®. La face enduite est la face extérieure et la température du four est de 185°C.

10

Exemple 6

A 100g d'un *mélange A* d'huiles POS S1 & S4 et d'ECH ( $\equiv\text{SiH}/\equiv\text{SiOH}=20$ ), sont ajoutés 40mg (100ppm Ir) de catalyseur de Vaska prédilués dans 3ml de toluène désulfuré. Après agitation, ce mélange est appliqué en couche mince ; les conditions et les résultats

- 15 sont regroupés ci-dessous dans le tableau IV ci-après.

*Mélange A* : 0,173g d'ECH + 36,52g de POS S1 + 239,6g de POS S4.

Exemple 7

- 20 A 100g d'un *mélange B* d'huiles POS S1 & S4 et d'ECH ( $\equiv\text{SiH}/\equiv\text{SiOH}=20$ ), sont ajoutés 4mg (10ppm Ir) de catalyseur de Vaska prédilués dans 3ml de toluène désulfuré. Après agitation, ce mélange est appliqué en couche mince ; les conditions et les résultats sont regroupés ci-dessous dans le tableau IV ci-après.

*Mélange B* : 0,180g d'ECH + 38,0g de POS S1 + 247,8g de POS S4

25

Exemple 8

A 100g d'un *mélange C* d'huiles POS S1 & S4 et d'ECH ( $\equiv\text{SiH}/\equiv\text{SiOH}=40$ ), sont ajoutés 40mg (100ppm Ir) de catalyseur de Vaska prédilués dans 3ml de toluène désulfuré.

- 30 Après agitation, ce mélange est appliqué en couche mince ; les conditions et les résultats sont regroupés ci-dessous dans le tableau IV ci-après.

*Mélange C* : 0,167g d'ECH + 62,1g de POS S1 + 203,7g de POS S4

Exemple 9

- 35 L'expérience réalisée à l'exemple 5 est reproduite, en augmentant la vitesse de défilement du papier (100m/min à 150m/min). Les conditions et les résultats sont regroupés ci-dessous dans le tableau IV ci-après.

Contre-exemple 7

A 100g d'un *mélange B* d'huiles H68, H48V750 et d'ECH (SiH/SiOH=20), sont ajoutés 10mg (10ppm Pt) de catalyseur de Karstedt prédilués dans 3ml de toluène désulfuré.

- 5 Après agitation, ce mélange est appliqué en couche mince ; les conditions et les résultats sont regroupés ci-dessous dans le tableau IV.

*Mélange B* : 0,180g d'ECH + 38,0g d'H68 + 247,8g d'H48V750

TABLEAU IV

10

Exemples	Vitesse machine m/min	Vitesse cylindre doseur %	® Dépôt silicone Oxford g/m <sup>2</sup>	T° feuille °C	® Smear trace au doigt (A, B, C, D)	® Migration démouillage (1 à 10)	® Rub-off accrochage (1 à 10)	Remarques
Ex 6	100	13,0	1,22	147	A-	10	10	Post polymérisation rapide
Ex 7	100	15,0	1,40	145	A-	9/10	10	Post polymérisation rapide
Ex 8	100	13,0	1,15	145	A	9/10	10	Post polymérisation rapide
Ex 9	150	12,5	1,38	145	A	10	10	
Ctre-Ex 7	100	15,0	1,24	145	D	0	/	Post polymérisation très lente

® **LAB X 1000** - APL/AAP/T116

N° 12088 / LA 6 13 23

® **Smear** (trace au doigt) - APL/AAP/T106

- 15 A = pas de trace B = trace à peine visible C = trace nette D = aspect huileux

® **Migration** (test par démouillage) - APL/AAP/T244

Adhésif type « 610 » / Encre SHERMAN 31 dynes/cm

0 = résultat très mauvais 10 = résultat très bon

® **Rub-off** - APL/AAP/T128

- 20 0 = résultat très mauvais

10 = résultat très bon

## REVENDICATIONS

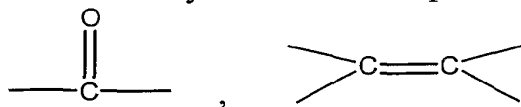
1. Composition siloxanique polymérisable réticulable par déshydrogénécondensation en un produit différent des copolyorganosiloxanes bloc linéaires comprenant au moins un motif  $\equiv\text{Si-Ar-Si}\equiv$  (avec Ar = groupement aromatique); cette composition étant du type de celles comprenant :
- o -A- au moins un monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane ayant, par molécule, au moins un motif réactif  $\equiv\text{SiH}$  ;
  - o -B- au moins un monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane présentant, par molécule, au moins un motif réactif  $\equiv\text{SiOH}$  ;
  - o -C- au moins un catalyseur métallique ;
  - o -D- éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation ;
  - o -E- éventuellement au moins une résine polyorganosiloxanique (POS) ;
  - o -F- éventuellement au moins une charge ;
- caractérisée en ce que le catalyseur -C- est choisi dans le groupe des complexes organométalliques comprenant au moins l'un des métaux suivants : Ir, Ru, Mn.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le catalyseur -C- répond à la formule suivante (I) :

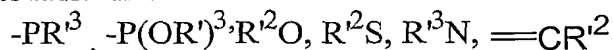


dans laquelle :

- o Ir est un atome d'Iridium de valence I ou III
- o X représente un ligand à un électron, de préférence choisi dans le groupe comprenant les halogènes, l'hydrogène, un acétate, un groupement aromatique ou hétéroaromatique, substitué ou non, CN, RO, RS,  $\text{R}_2\text{N}$ ,  $\text{R}_2\text{P}$  avec R correspondant à un motif alkyle, aryle ou arylalkyle
- o L et L' représente indépendamment un ligand à deux électrons, de préférence choisi dans le groupe comportant :
  - les radicaux hydrocarbonés comprenant au moins un motif:



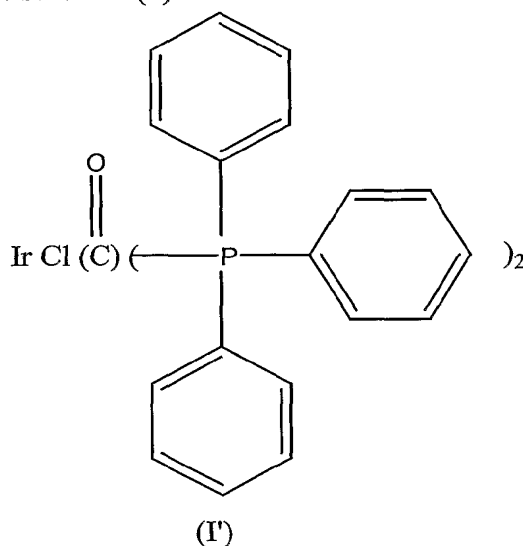
- les radicaux :



avec R' représentant indépendamment un groupement aromatique ou hétéroaromatique, substitué ou non, ou bien encore un radical alkyle, aryle ou arylalkyle

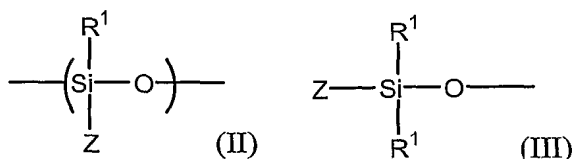
- $C_nH_{n+1}-$  ( avec n entier naturel positif), correspondant de préférence à  $C_6H_5-$ .

3. Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce que le catalyseur -C- répond à la formule suivante (I') :



4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité de catalyseur -C- variant entre  $1.10^{-6}$  et 5, de préférence entre  $1.10^{-6}$  et  $1.10^{-3}$  parties en poids de la matière sèche en monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane à faire réagir.

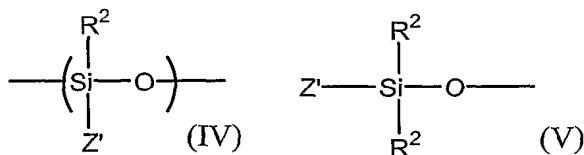
5. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères et/ou polymères organosiloxanes -A- à motifs réactifs  $=SiH$  possèdent au moins un motif de formule (II) et sont terminés par des motifs de formule (III) ou cycliques constitués de motifs de formule (II) représentées ci-dessous :



dans lesquelles :

- les symboles  $R^1$ , identiques ou différents et représentent :
  - un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
  - un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
  - un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué,
  - une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alcoyles contenant 1 à 3 atomes de carbone,
- les symboles Z sont semblables ou différents et représentent :
  - un radical hydrogène,
  - un groupement répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus pour  $R^1$ , avec, par molécule, au moins des symboles Z représentant H.

6. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères et/ou polymères organosiloxanes -B-à motifs réactifs  $\equiv\text{SiOH}$  possèdent au moins un motif de formule (IV) et sont terminés par des motifs de formule (V) ou cycliques constitués de motifs de formule (IV) représentées ci-dessous :

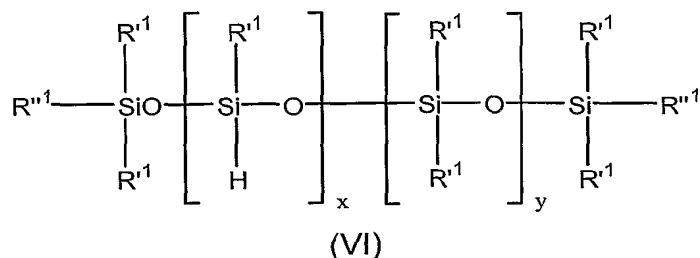


dans lesquelles :

- les symboles  $R^2$ , identiques ou différents et représentent :
  - un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
  - un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,

- un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué,
  - une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alcoyles contenant 1 à 3 atomes de carbone,
  - les symboles Z' sont semblables ou différents et représentent :
    - un groupement hydroxyle,
    - un groupement répondant à la même définition que celle ci-dessus pour R<sup>2</sup>,
- avec, par molécule, au moins un des symboles Z' représentant OH.

7. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères, polymères organosiloxanes -A-à motif réactif  $\equiv\text{SiH}$  répondent à la formule générale (VI) :

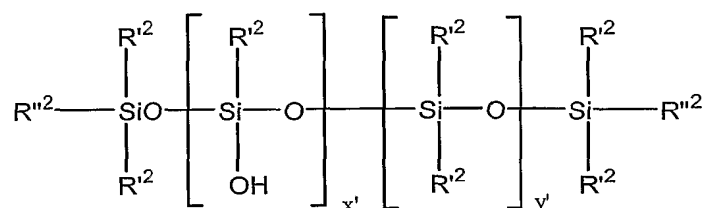


dans laquelle :

- x et y représentent chacun un nombre entier ou fractionnaire variant entre 0 et 200
- R<sup>1'</sup> et R<sup>''1</sup> représentent indépendamment l'un de l'autre :
  - un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
  - un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
  - un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué,
  - une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement-sur la partie aryle,

- $R^{n1}$  pouvant également correspondre à l'hydrogène, avec la condition selon laquelle au moins l'un des radicaux  $R^{n1}$  (de préférence les deux) correspondent à l'hydrogène quand  $x = 0$ .

5            8.        Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères, polymères organosiloxanes -B- à motif réactif  $\equiv SiOH$  répondent à la formule générale (VII) :



10

(VII)

dans laquelle :

- $x'$  et  $y'$  représente chacun un nombre entier ou fractionnaire variant entre 0 et 1200,
- $R^{n2}$  et  $R^{n2}$  représentent indépendamment l'un de l'autre :
  - un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
  - un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
  - un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué,
  - une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle,
- $R^{n2}$  pouvant également correspondre à OH, avec la condition selon laquelle au moins l'un des radicaux  $R^{n2}$  (de préférence les deux) correspondent à OH quand  $x' = 0$ .

30

9.        Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères, polymères organosiloxanes à motif réactif  $\equiv SiH$  comportent de 1 à 50 motifs  $\equiv SiH$  actifs par molécule.

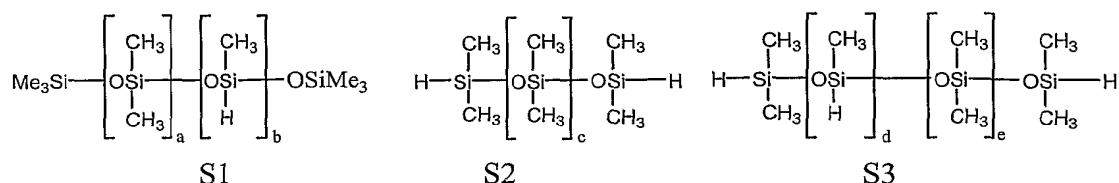


**10.** Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères, polymères organosiloxanes à motif réactif  $\equiv\text{SiOH}$  comportent de 1 à 50 motifs  $\equiv\text{SiOH}$  actifs par molécule.

5

**11.** Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères, polymères organosiloxanes -A- à motif réactif  $\equiv\text{SiH}$  réactif sont choisis parmi les composés de formule :

10



avec a, b, c, d et e représentant un nombre variant de :

15 - dans le polymère de formule S1 :

$$0 \leq a \leq 150 \text{ de préférence } 0 \leq a \leq 100 \text{ de préférence } 0 \leq a \leq 20$$

et

$$1 \leq b \leq 55 \text{ de préférence } 10 \leq b \leq 55 \text{ de préférence } 30 \leq b \leq 55$$

- dans le polymère de formule S2 :

20  $0 \leq c \leq 15$ 

- dans le polymère de formule S3 :

$$5 \leq d \leq 200 \text{ de préférence } 20 \leq d \leq 50$$

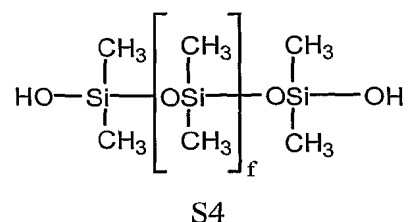
et

$$2 \leq e \leq 50 \text{ de préférence } 10 \leq e \leq 30$$

25

**12.** Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères, polymères organosiloxanes -B- à motif réactif  $\equiv\text{SiOH}$  réactif sont choisis parmi les composés de formule

30



avec  $1 \leq f \leq 1200$  de préférence  $50 \leq f \leq 400$  de préférence  $150 \leq f \leq 250$ .

13. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ratio  $\equiv\text{SiH}/\equiv\text{SiOH}$  est compris entre 1 et 100, de préférence entre 10 et 50 et, plus préférentiellement encore entre 15 et 45.

5

14. Utilisation à titre de catalyseur thermoactivable pour la déshydrogénécondensation entre, d'une part, au moins un monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane ayant, par molécule, au moins un motif réactif  $\equiv\text{SiH}$  et, d'autre part, au moins un monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane présentant, par molécule, au moins un motif réactif  $\equiv\text{SiOH}$  pour obtenir un produit comprenant en outre, éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation, éventuellement au moins une résine polyorganosiloxanique (POS) et éventuellement au moins une charge, d'au moins un catalyseur -C- choisi dans le groupe des complexes organométalliques comprenant au moins l'un des métaux suivants : Ir, Ru, Mn, ce catalyseur -C- étant tel que défini dans les revendications 1 à 3.

10  
15

15. Procédé pour polymériser et/ou réticuler une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 caractérisé en ce que l'on effectue une déshydrogénécondensation entre lesdits composés -A- et -B- et en ce que ladite déshydrogénécondensation est initiée par thermoactivation du catalyseur -C-.

20

16. Procédé de réalisation d'au moins un revêtement anti-adhérent sur un support - de préférence souple -, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à appliquer sur ce support une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, en mettant en œuvre de préférence des POS A et B tels que définis dans les revendications 11 et 12, puis à faire en sorte que la réticulation intervienne.

25

17. Procédé de réalisation d'au moins un article en mousse silicone réticulée, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à faire réticuler une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, en mettant en œuvre de préférence des POS A et B tels que définis dans les revendications 11 et 12, en faisant en sorte qu'au moins une partie de l'hydrogène gazeux formé ne soit pas évacué du milieu réactionnel.

30

18. Revêtement obtenu par réticulation d'une composition selon les revendications 11 et 12.

35

**19.** Article constitué d'un matériau solide dont une surface au moins est revêtue de la composition selon les revendications 11 et 12 réticulée et/ou polymérisée thermiquement.

5           **20.** Mousse en silicone réticulée obtenu par réticulation d'une composition selon les revendications 11 et 12.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 02/01340

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K5/00 C08L83/04 C09D183/04 C07F15/00 C07F13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08L C09D C08J C07F C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 167 424 A (WACKER CHEMIE GMBH) 2 January 2002 (2002-01-02) cited in the application claim 1 page 4, line 32 - line 49 ---	1
A	WO 01 74938 A (DEFORTH THOMAS ;MIGNANI GERARD (FR); RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 11 October 2001 (2001-10-11) cited in the application claims 1-25 ---	1
A	US 4 417 024 A (KODA YOSHINOBU ET AL) 22 November 1983 (1983-11-22) claims 1-5 column 4, line 38 - line 50 ---	1
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 December 2002

Date of mailing of the international search report

15/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 02/01340

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 061 241 A (MINNESOTA MINING & MFG) 29 September 1982 (1982-09-29) claims 1,2 ----	1
A	US 4 442 040 A (PANSTER PETER ET AL) 10 April 1984 (1984-04-10) claims 1,2 column 1, line 7 - line 11 ----	1
A	WO 00 56468 A (DESNE FRANCOIS ;LIEVRE ANDRE (FR); MIRABEL BERNARD (FR); MIROU CHR) 28 September 2000 (2000-09-28) claims 1,3,4 page 1, line 27 -page 2, line 2 page 11, line 23 - line 32 ----	1
A	DATABASE CAPLUS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1984:23040, 1984 CURTIS M. DAVID: "Metal-catalyzed oligomerization reactions of organosiloxanes." retrieved from STN Database accession no. 1984:23040 XP002225102 abstract & JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER SYMPOSIA , - 1983 pages 107-119, -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/01340

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1167424	A	02-01-2002	DE 10030686 A1 EP 1167424 A2 JP 2002020492 A US 2002013441 A1	07-02-2002 02-01-2002 23-01-2002 31-01-2002
WO 0174938	A	11-10-2001	FR 2806930 A1 AU 4844001 A WO 0174938 A1	05-10-2001 15-10-2001 11-10-2001
US 4417024	A	22-11-1983	NONE	
EP 0061241	A	29-09-1982	US 4414376 A DE 3267223 D1 EP 0061241 A1 JP 5060982 B JP 57176994 A US 4511715 A US 4588800 A US 4549018 A	08-11-1983 12-12-1985 29-09-1982 03-09-1993 30-10-1982 16-04-1985 13-05-1986 22-10-1985
US 4442040	A	10-04-1984	DE 3029599 A1 AT 382877 B AT 92685 A AT 382876 B AT 342981 A BE 889841 A1 DE 3050815 C2 FR 2488263 A1 GB 2084166 A , B JP 57053534 A NL 8103229 A , B ,	25-02-1982 27-04-1987 15-09-1986 27-04-1987 15-09-1986 03-02-1982 20-06-1985 12-02-1982 07-04-1982 30-03-1982 01-03-1982
WO 0056468	A	28-09-2000	US 6395338 B1 AU 2811600 A BR 0010511 A EP 1165252 A1 WO 0056468 A1 JP 2000273397 A US 2002114891 A1	28-05-2002 09-10-2000 08-01-2002 02-01-2002 28-09-2000 03-10-2000 22-08-2002

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande nationale No  
PCT/FR 02/01340

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7 C08K5/00 C08L83/04 C09D183/04 C07F15/00 C07F13/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C08K C08L C09D C08J C07F C08G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 167 424 A (WACKER CHEMIE GMBH) 2 janvier 2002 (2002-01-02) cité dans la demande revendication 1 page 4, ligne 32 - ligne 49 ---	1
A	WO 01 74938 A (DEFORTH THOMAS ;MIGNANI GERARD (FR); RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 11 octobre 2001 (2001-10-11) cité dans la demande revendications 1-25 ---	1
A	US 4 417 024 A (KODA YOSHINOBU ET AL) 22 novembre 1983 (1983-11-22) revendications 1-5 colonne 4, ligne 38 - ligne 50 --- <div style="text-align: right;">-/--</div>	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*&amp;* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  <div style="text-align: center;">16 décembre 2002</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <div style="text-align: center;">15/01/2003</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  <div style="text-align: center;">Depijper, R</div>

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 02/01340

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 061 241 A (MINNESOTA MINING & MFG) 29 septembre 1982 (1982-09-29) revendications 1,2 ----	1
A	US 4 442 040 A (PANSTER PETER ET AL) 10 avril 1984 (1984-04-10) revendications 1,2 colonne 1, ligne 7 - ligne 11 ----	1
A	WO 00 56468 A (DESNE FRANCOIS ;LIEVRE ANDRE (FR); MIRABEL BERNARD (FR); MIROU CHR) 28 septembre 2000 (2000-09-28) revendications 1,3,4 page 1, ligne 27 -page 2, ligne 2 page 11, ligne 23 - ligne 32 ----	1
A	DATABASE CAPLUS 'en ligne! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1984:23040, 1984 CURTIS M. DAVID: "Metal-catalyzed oligomierization reactions of organosiloxanes." retrieved from STN Database accession no. 1984:23040 XP002225102 abrégé & JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER SYMPOSIA , - 1983 pages 107-119, -----	1



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 02/01340

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1167424	A	02-01-2002	DE 10030686 A1	07-02-2002
			EP 1167424 A2	02-01-2002
			JP 2002020492 A	23-01-2002
			US 2002013441 A1	31-01-2002
WO 0174938	A	11-10-2001	FR 2806930 A1	05-10-2001
			AU 4844001 A	15-10-2001
			WO 0174938 A1	11-10-2001
US 4417024	A	22-11-1983	AUCUN	
EP 0061241	A	29-09-1982	US 4414376 A	08-11-1983
			DE 3267223 D1	12-12-1985
			EP 0061241 A1	29-09-1982
			JP 5060982 B	03-09-1993
			JP 57176994 A	30-10-1982
			US 4511715 A	16-04-1985
			US 4588800 A	13-05-1986
			US 4549018 A	22-10-1985
US 4442040	A	10-04-1984	DE 3029599 A1	25-02-1982
			AT 382877 B	27-04-1987
			AT 92685 A	15-09-1986
			AT 382876 B	27-04-1987
			AT 342981 A	15-09-1986
			BE 889841 A1	03-02-1982
			DE 3050815 C2	20-06-1985
			FR 2488263 A1	12-02-1982
			GB 2084166 A ,B	07-04-1982
			JP 57053534 A	30-03-1982
			NL 8103229 A ,B,	01-03-1982
WO 0056468	A	28-09-2000	US 6395338 B1	28-05-2002
			AU 2811600 A	09-10-2000
			BR 0010511 A	08-01-2002
			EP 1165252 A1	02-01-2002
			WO 0056468 A1	28-09-2000
			JP 2000273397 A	03-10-2000
			US 2002114891 A1	22-08-2002